

## 冪乗則を用いた定量的評価による表面増強ラマン散乱の明滅現象の研究

関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 尾崎研究室 田中 勇平

【序】 銀ナノ粒子凝集体の凝集接点では局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR) によって高強度電場が誘起され、そのナノスケール空間 (ホットサイト) の中に存在する分子のラマン散乱は著しく増強される。この表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) の散乱効率は通常に比べて最大 $\sim 10^{16}$ 倍程度増強されるため、単一分子レベルでの振動分光が可能である。しかし、単一分子SERS分光の実用化にはいくつか解明すべき現象があり、その一つがSERS光の明滅現象である。この起源は分子が熱運動によりホットサイトへランダムに出入りすることだと考えられているが[1]、詳細は不鮮明である。また、蛍光分子及び半導体量子ドット (Semiconductor Quantum Dot : QD) の発光の明滅現象と同様に単一測定状況証拠の一つと考えられているが、再考の必要も指摘されている。さらに、明滅現象はSERS増強度が大きい銀を用いる場合、金と比較して非常に頻繁に起こり、スペクトル揺らぎを引き起こす[2]。故に、明滅現象の機構解明はSERSの実用化・高効率化にとっても重要である。本研究では、その機構解明に向けて、単一銀ナノ粒子凝集体に吸着したチアシアニン色素分子のSERS輝度の時間プロファイルを観測した。これまでにQDの明滅現象の解析手法として用いられている冪乗則によって定量的解析を行い、得られた結果をQDと比較することで、これまでに明らかにされてきたQDの明滅現象の理論的解釈からSERSの明滅現象の発現機構を考察する。また、同解析手法によりSERSの明滅現象のプラズモン・励起波長依存性、レーザー強度依存性を調べたので報告する。

【実験と解析】 4  $\mu\text{M}$  チアシアニン (TC) 水溶液, 1 mM NaCl 水溶液, 銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 で混合し、室温で 1 時間静置した。これにより、銀ナノ粒子凝集体の形成とそれらに対する TC 分子の吸着を行った。この混合液をスライドガラスにスピコートし、1 M NaCl 水溶液を滴下して銀ナノ粒子凝集体を基板に定着させ、もう 1 枚のスライドガラスで挟んでサンプルとした。これにレーザー光 (458, 514 nm) を照射し、顕微鏡下で単一銀ナノ粒子凝集体から TC の SERS スペクトル、及び SERS 輝度の時間プロファイルを測定した。さらに、同一の単一銀ナノ粒子凝集体から LSPR スペクトルを測定した。

SERS 輝度の時間プロファイルに関して、SERS 輝度がある閾値以上になった状態を“on-time”, 未満の状態を“off-time”と定義し、それらの保持時間  $t$  ごとに発生回数をカウントし、発生確率  $P(t)$  を算出した。得られた確率分布を (指数関数付き) 冪乗則で解析し、冪指数, 減衰定数などのパラメータを見積もり、それらのプラズモン・励起波長依存性, レーザー強度依存性を調べた。

【結果と考察】 図1はSERSの明滅現象のon, off-timeそれぞれの発生確率分布を両対数グラフで示す。SERSの明滅現象において、on-time 確率分布は直線であるのに対し、off-time は直線から逸脱していることが分かる。一方、QDの蛍光の明滅現象の場合、off-time 確率分布は直線で、on-time が逸脱する逆の結果が観測されている[3]。SERS光は標的分子がホットサイトへ捕捉されたときon-time となるが、QDの蛍光は励起電子が表面トラップ準位に捕捉されたときに光イオン化してoff-time となる。SERSとQDの解析結果が逆になったのは、この発現機構の相違によると考えられる。またQDの場合、乗乗則からの逸脱は表面トラップ準位での励起電子の遅い拡散、及び明暗状態間のエネルギー障壁に起因すると考えられている[4]。よってSERSの場合も同様に、ホットサイト周辺にエネルギー障壁が存在することが示唆される。図2は銀ナノ粒子二量体のギャップ近傍の電場分布をFDTD法によって算出したものである。この結果より、ホットサイト周辺のエネルギー障壁の起源の一つに、増強電場による光圧ポテンシャルが考えられる。

図3はSERSのon-timeの冪指数 $\alpha_{on}$ のプラズモン・励起波長依存性を示す。銀ナノ粒子凝集体のLSPR波長とSERS励起波長が一致するとき、冪指数 $\alpha_{on}$ が大きくなる傾向が見られる。一方、off-timeの冪指数 $\alpha_{off}$ の場合は $\alpha_{on}$ とは逆で、LSPR波長とSERS励起波長が一致するとき小さくなる傾向が見られた。さらに、これらパラメータのレーザー強度依存性の結果と併せて、SERSの明滅現象の発現機構について考察する。

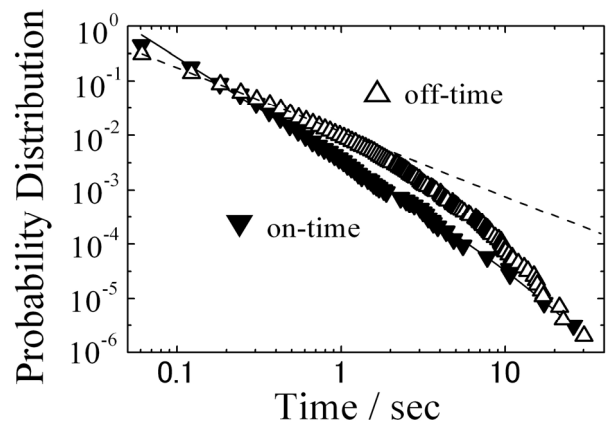


図1 SERSの明滅現象のon, off-time 確率分布

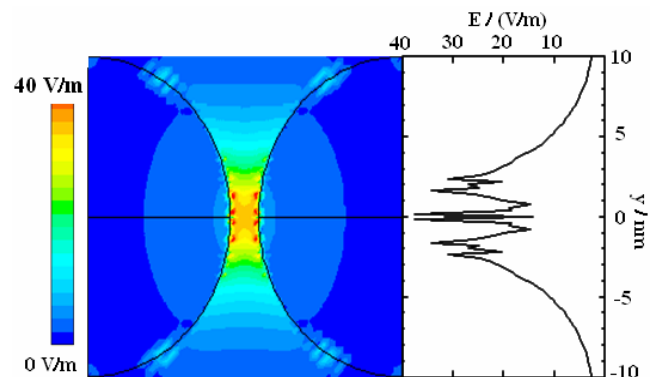


図2 FDTD法による銀ナノ粒子二量体のギャップ周辺の電場シミュレーション

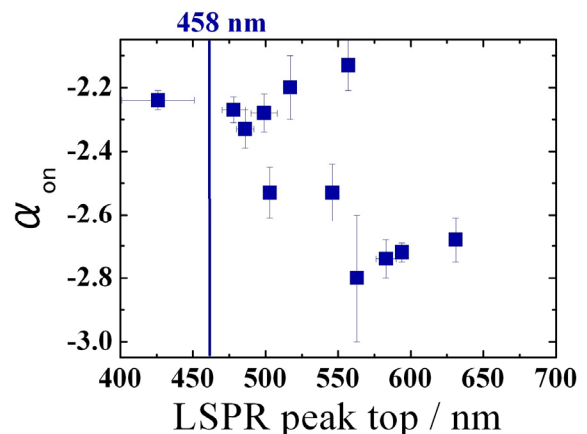


図3 on-time 確率分布の冪指数のプラズモン・励起波長依存性 (励起波長: 458 nm)

- [1] Y. Maruyama, M. Ishikawa and M. Futamata, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 673 (2004).
- [2] X. X. Han, Y. Ozaki, et. al, *Anal. Chem.*, **81**, 3350 (2009).
- [3] K. T. Shimizu, M. G. Bawendi, et. al, *Phys. Rev. B*, **63**, 205316 (2001).
- [4] J. Tang and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **123**, 054704 (2005).